

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252687

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

C25D 11/26
C09J 5/02

(21)Application number : 06-045733

(71)Applicant : MIKI NETSUREN KK
OKUNO YASUO
NISHIOKA TOSHIAKI
INABA TERUHIKO

(22)Date of filing : 16.03.1994

(72)Inventor : HIROTA KENJI
OKUNO YASUO
NISHIOKA TOSHIAKI
INABA TERUHIKO

(54) METHOD FOR ADHERING TITANIUM AND TITANIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To firmly adhere a material to be adhered by pretreating the surface of titanium and a titanium alloy to extremely increase the strength of adhesion by an adhesive in adhering method for titanium and the titanium alloy.

CONSTITUTION: Titanium and the titanium alloy are adhered to the material to be adhered with the adhesive for structural purpose by forming an oxidized film by anodically oxidizing titanium and the titanium alloy with a voltage above the spark discharge generating voltage in an acidic electrolytic solution and next, forming a hardened layer of metallic state by heating under vacuum atmosphere to reduce the oxidized film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252687

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/26	3 0 2			
C 0 9 J 5/02	J G N			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-45733

(22) 出願日 平成6年(1994)3月16日

(71) 出願人 591079351
三木ネツレン株式会社
兵庫県三木市別所町高木638番地

(71) 出願人 594046134
奥野 泰生
兵庫県姫路市土山6丁目9番34号

(71) 出願人 391062757
西岡 敏明
兵庫県神戸市北区鈴蘭台北町4丁目5番1号

(74) 代理人 弁理士 瀧野 秀雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタンおよびチタン合金の接着処理方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はチタンおよびチタン合金の接着処理方法に関し、チタンおよびチタン合金の表面に前処理を施すことにより接着剤による接着強度の著しい増加をはかり、被着物を強固に接着するものである。

【構成】 チタンおよびチタン合金を火花放電発生電圧以上の電圧で酸性電解溶液中で陽極酸化することにより表面に酸化被膜を形成し、次いで真空雰囲気下で加熱することにより前記酸化被膜を還元して金属状態の硬化層を形成し、構造用接着剤を用いて被着物を接着する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンおよびチタン合金を火花放電発生電圧以上の電圧で酸性電解溶液中で陽極酸化することにより表面に酸化被膜を形成する工程と、次いで真空雰囲気下で加熱して前記酸化被膜を還元し金属状態にする工程とを含むチタンおよびチタン合金の接着処理方法。

【請求項2】 チタンおよびチタン合金を火花放電発生電圧以上の電圧で酸性電解溶液中で陽極酸化することにより表面に酸化被膜を形成する工程と、次いで真空雰囲気下で加熱して前記酸化被膜を還元し金属状態にする工程と、該酸化被膜の表面に形成した接着層を介して被着物を接着する工程とから成ることを特徴とするチタンおよびチタン合金の接着処理方法。

【請求項3】 前記火花放電発生電圧以上の電圧が、147～180Vまで順次昇圧して陽極酸化することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のチタンおよびチタン合金の接着処理方法。

【請求項4】 前記酸性電解溶液が、りん酸 ($0.26\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) - ーリゅう酸 ($0.36\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 水溶液であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のチタンおよびチタン合金の接着処理方法。

【請求項5】 前記真空雰囲気下の真空度が少なくとも $10^{-3}\text{ torr} \sim 10^{-5}\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のチタンおよびチタン合金の接着処理方法。

【請求項6】 真空雰囲気下での酸化被膜の還元時の加熱温度が、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のチタンおよびチタン合金の接着処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、チタンおよびチタン合金の接着処理方法に関し、チタンおよびチタン合金の表面に前処理を施すことにより接着剤による接着強度の著しい増加をはかり、被着物を強固に接着するものである。

【0002】

【従来の技術】 チタンおよびチタン合金は、比強度（引張強さ／比重）が高く耐食性に優れていることから、宇宙、海洋といった特殊な分野のみならず、最近では一般工業あるいは医療福祉分野においても注目され、その需要は年毎に高まりつつある。また物品相互を固着するのに、その一方法として接着剤を用いて接着する方法が行われている。一方、接着剤には、長期間大きな荷重に耐え、信頼できる接着剤として鋳造用接着剤（JIS K 6800）といわれるものがあつた。

【0003】 ところで金属同士の接着強度を高くするためには、接着する表面の、油脂分、錆、塗料等を除去する必要があるほか、接着面に凹凸を形成したり、或いは表面を改質する等の表面処理をすることによって接着

2

強度の増加をはかることも行われていた。このうち、代表的な表面処理には a. 機械的表面処理、b. 化学的表面処理等がある。上記機械的表面処理は、研磨紙、ショットブラストあるいはサンドブラストを用いて研磨することにより、表面に微細な凹凸を形成させる方法があつた。そして化学的表面処理は、例えばアルミニウムおよびアルミニウム合金を表面処理する場合を例に採ると、加熱した重クロム酸ナトリウム-塩硫酸水溶液中で数分間エッチングする方法、また銅および銅合金においては、加熱した水酸化ナトリウム-塩素酸ナトリウム-りん酸ナトリウム水溶液中で数十分間エッチングする方法、その他、種々の酸浴を用いてエッチングする方法等があつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 チタンおよびチタン合金は、上記従来のような長所および需要がある反面、鉄鋼に比べ、イ. 高価であること、ロ. 機械的加工が困難であること、ハ. 異材との溶接や拡散接合においても、チタンが他の金属と金属間化合物を形成する機会が多いことから焼き付き易く耐摩耗性に劣るので、歯車、ピストン、シリンダ等の摺動部品には適用することができない等の欠点があつた。ところで金属同士の接着強度を高くするために、その前処理として行われる上記従来の機械的表面処理は、如何なる金属に対しても適用可能であるが、接着強度の増加に対する効果は顕著ではない。また上記従来の化学的表面処理では、チタンおよびチタン合金に対する好ましい方法は、未だ見出されてはいない。すなわちチタンおよびチタン合金を対象とした接着においては、その接着強度の増加に著しく寄与する表面処理方法はこれまで存在しなかつた。

【0005】 そこで本出願人、発明者等は、上記イ. ～ハ. に掲げるチタンおよびチタン合金の欠点は、機械的な接合や融着による接合よりも高強度の接着力を発現する鋳造用接着剤のもつ接着技術を積極的に利用することにより改善が可能であることに着目し、チタンおよびチタン合金を対象として接着を行う場合に、その接着強度の増加に著しく寄与し得るチタンおよびチタン合金の接着処理方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、チタンおよびチタン合金を火花放電発生電圧以上の電圧で酸性電解溶液中で陽極酸化することにより表面に酸化被膜を形成する工程と、次いで真空雰囲気下で加熱して前記酸化被膜を還元し金属状態にする工程を含むという手段を採用した。

【0007】 また本発明は、チタンおよびチタン合金を火花放電発生電圧以上の電圧で酸性電解溶液中で陽極酸化することにより表面に酸化被膜を形成する工程と、次いで真空雰囲気下で加熱して前記酸化被膜を還元し金属状態にする工程と、該酸化被膜の表面に形成した接着層

50

3

を介して被着物を接着する工程とから成るという手段を採用した。

【0008】本発明の概要を工程順に述べると、先ず第1工程として、チタンおよびチタン合金を火花放電発生電圧以上の電圧で酸性電解溶液中で陽極酸化すると、チタンおよびチタン合金の表面には酸化被膜が形成され、この酸化被膜の表面には多数の微細孔または多数の孔が形成される。この酸化被膜は、電気絶縁性の特性を有し、陽極酸化する場合の電圧が高くなるのに伴ってその膜厚が厚くなる。また火花放電発生電圧以上の電圧で前記酸化被膜に形成される前記微細孔または孔が形成される凹凸による表面起伏は、従来の機械的表面処理または化学的表面処理によって研磨される凹凸に比較して著しく鋭い。

【0009】次いで第2工程としてチタンおよびチタン合金を真空雰囲気下で加熱し、前記酸化被膜を還元すると、この酸化被膜は前記微細孔または無数の孔を保持したまま金属状態になる。しかもかかる還元により前記酸化被膜から解離した酸素は一部がチタンおよびチタン合金の内部に拡散し、表面から数十 μm の深さの硬化層が形成される。

【0010】その後、第3工程として長期間大きな荷重に耐え得る信頼できる接着剤としての構造用接着剤[J I S K 6800] (以下、単に接着剤という)を使用し、この接着剤を前記酸化被膜の表面に塗布することにより形成すると、チタンおよびチタン合金の接着表面には上記陽極酸化により形成した酸化被膜に微細孔または多数の孔が形成されているので、接着剤はこの孔または微細孔内に侵入して硬化する結果、被着物はチタンおよびチタン合金に、機械的表面処理または化学的表面処理による従来の研磨法に較べて投錨機能により機械的に強固に接着し、接着強度が増加する。

【0011】しかも接着表面は前記還元工程により表面から数十 μm の深さの硬化層が形成されるので、被着物の内部或いは接着部の周辺よりも変形抵抗が増加する。すなわち、荷重負荷時の接着表面の歪みは減少し、これにより接着層の接着強度は増加する。このように微細孔または多数の孔による前記投錨機能と前記変形抵抗の増加との相乗作用により接着層による接着強度(引張り剪断接着強さ)は3割程度増加する。

【0012】処理に供するチタンおよびチタン合金として、チタンには純チタンが使用され、またチタン合金としてはTi-5Al-2.5Sn, Ti-2.5Cu, Ti-8Mn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-6Al-4V, Ti-3Al-2.5V, Ti-7Al-4Mo, Ti-8Mn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-22V-4Al, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr, Ti-13V-11Cr-3Al, Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al等が挙げられる。

【0013】また第1工程の陽極酸化に用いる電解液としては、電解液の種類および処理に供するチタンやチタン合金の種類が、その表面に多数の微細孔または多数の

4

孔を有する酸化被膜を形成するための要因になる。すなわち電解液としては酸性電解液があり、これには例えば硫酸水溶液、りん酸水溶液、しゅう酸水溶液、クロム酸水溶液、マロン酸水溶液、コハク酸水溶液、またはこれらの混合水溶液がある。そしてこれらの電解液とチタンおよびチタン合金との組合せにおいて、火花放電発生電圧以下の電圧による陽極酸化においては、チタンや合金成分の少ないチタン合金の場合には、上記何れ酸性電解液を用いても単なる酸化被膜を形成することが可能である。

【0014】しかしながら火花放電発生電圧以上の電圧で陽極酸化を行う場合には、チタンまたはチタン合金にはアノード溶解が優先的に進行する結果、上記酸性電解液には微細孔または孔を有する酸化被膜を形成するのに、困難な組合せがある。例えば純チタンを硫酸水溶液中で陽極酸化する場合には、微細孔を有する酸化被膜が表面に形成されるが、チタン合金の場合には合金成分が増すのに伴って火花放電発生電圧まで昇圧するのが困難になる。またしゅう酸水溶液あるいはしゅう酸と硫酸との混合水溶液では、火花放電発生電圧以上の電圧でチタンを陽極酸化しても、微細孔を有した酸化被膜は形成され難い。さらにりん酸水溶液は、チタンまたはチタン合金の全ての被処理材に対して用いることができるが、りん酸水溶液では、火花放電発生電圧が他に較べて高い電圧になり、処理操作上の危険を伴う。従って基本的には、被処理材としてのチタンおよびチタン合金の種類に応じて適宜電解液を選択すれば良いが、特にりん酸水溶液と硫酸水溶液とを混合した水溶液は、チタンおよびチタン合金に対する火花放電発生電圧以上の全ての陽極酸化に適用可能であること、並びに火花放電発生開始電圧が低いことから最も好ましい。

【0015】また陽極酸化に及ぼす電気条件として、使用する電源の波形は、平滑直流波であっても整流波であってかまわない。また昇圧は、定電流(電流密度一定)で昇圧しても、或いは昇圧速度一定で昇圧してもかまわない。何れにしても、火花放電発生後、酸化被膜に微細孔が均一に多数、生成する電圧或いは多数の微細孔または多数の孔が生成する電圧まで昇圧することが接着強度を増加する上で必要である。

【0016】前記酸化被膜に多数の微細孔または多数の孔を形成するのは、酸性電解溶液中で陽極酸化して電圧を増加して行くと、チタンおよびチタン合金に生成した絶縁性の酸化被膜が電場に耐えられなくなって酸化被膜は局所的な絶縁破壊を起こし、酸化被膜を貫通して生じる酸性電解液とチタンおよびチタン合金との間に銀幕される多数の火花放電を生ずるが、この微細孔は多数の火花(アーク)が貫通した痕跡といえる。

【0017】一方、バナジウムを含有したチタン-バナジウム合金では、火花放電が始まって最初には酸化被膜には表面から孔が多数形成されるが、さらに電圧を上げ

10

20

30

40

50

5

て行くと、純チタンと同様の微細孔に変化する。この洞も純チタンの場合に生ずる微細孔のように、被着物に対する接着剤の接着強度は増加する。このチタン-バナジウム合金は、室温での加工性に富み、引張強さが約150k g/mm² にもなることから、今後接着剤による接着強度の増加がはかれれば福祉、住宅関連分野への利用度が高いと思われる。チタン-バナジウム合金において酸化被膜に多数の洞が形成されるのは、火花放電によって表面近傍のバナジウムが不均一に溶出することによりそのバナジウム濃度が減少するのに起因していると思われる。

【0018】上記第2工程の真空加熱工程において、その真空度、加熱温度が、接着層の接着強度を改善する上で大きな要因になる。仮に酸化被膜が形成されたチタンおよびチタン合金に、加熱処理を施さずにそのまま接着剤を使用して被着物を接着した場合には、酸化被膜と母材であるチタンまたはチタン合金との界面で剥離が生ずるため、接着層を介して被着物を接着した後の強度は陽極酸化を施さない未処理の時よりも低下する。

【0019】また酸化被膜を加熱して還元する場合の加熱温度が低すぎる場合には、接着強度が著しく低下することがあるが、これは加熱により生ずるアモルファスTiO₂の結晶化に一因があると考えられる。そのため加熱はある程度の高温度で行う必要がある。従って還元処理を行う場合の加熱温度は、処理すべき酸化被膜の厚みに依存するが、酸化被膜の厚みが薄い場合には、比較的低温の加熱で酸化被膜は還元されるが、約3~4 μmの厚みの酸化被膜を完全に還元するためには、900℃で約1時間程度の加熱が必要になる。しかしながらこれよりも100~200℃低い温度、すなわち700~800℃で加熱を施すことにより酸化被膜が完全に還元されない場合であっても、酸化処理を施さないチタンおよびチタン合金よりも接着強度が得られる。

【0020】前記真空雰囲気における真空度は、チタン自体10⁻² torr程度の真空雰囲気中で加熱しても雰囲気中の酸素を吸収して還元処理すべき酸化被膜の表面に酸化膜を形成する特性を有するので、酸化被膜を還元処理するためには、少なくとも10⁻³ torr以下の高真空が望ましい。

【0021】かかる真空雰囲気において上記したように900℃前後の加熱温度によって酸化被膜を還元すると、酸化被膜から遊離した酸素は母材としてのチタンまたはチタン合金に吸収され、硬化層を形成する。この硬化層の深さは、酸素の供給源である酸化被膜の厚みおよび加熱温度、時間に依存する。例えば純チタンを陽極酸化して約4 μmの酸化被膜を形成した場合には、真空中で900℃の加熱温度で約1時間、加熱すると、約60 μm程度の深さの硬化層が生成する。

【0022】さらに被着物を接着するために使用する前記接着剤としては、強固な接着特性を持ついわゆる構造用接着剤が使用されることは既述の如くであるが、これ

6

には引張り剪断接着強さで表現すると、チタンおよびチタン合金の接着においてはおよそ300 kg/cm² 以上の特性をもつ接着剤を使用の対象にする。これには例えば住友スリーエム株式会社製のエポキシ系構造用接着剤（商品名SW2214）がある。

【0023】

【作用】チタンおよびチタン合金を酸性電解溶液中で火花放電発生電圧以上の電圧にて陽極酸化すると、表面に酸化被膜が形成され、この酸化被膜には微細孔または多くの洞が形成される。その後、真空雰囲気下で前記酸化被膜を還元することにより、前記酸化被膜を金属状態にする前処理を行うと、接着層による被着物に対する接着強度の増加がはかれる。

【0024】

【実施例】以下、図を参照しながら実施例につき詳述する。

（実施例1）本発明の第1実施例を図1および図2を参照しながら述べると、まず、少量の不純物〔Fe:0.05, N<0.01, O:0.08, H:0.002 (mass %)〕を含み、その形状寸法が幅20mm×長さ48mm×厚み1mmの純チタンを、室温において組成および温度として、りん酸(0.26kmol・m⁻³)一硫酸(0.36kmol・m⁻³)水溶液の酸性電解液中で、電気条件として電流直流波を使用し、昇圧条件が電流密度が0.05A・cm⁻²で一定に突効電圧180Vまで昇圧することにより、火花放電発生電圧以上の電圧にて処理時間として約1~2分、陽極酸化する。

【0025】すると、試供品としての純チタンの表面には酸化被膜が形成され、この酸化被膜の表面には多数の微細孔が形成される。この微細孔は、火花放電発生電圧の近傍では、形成される数が少なく、しかも周囲に盛り上がり少ない孔が形成される。そして電圧が高くなるにつれて微細孔の数は増加し、孔径も粗大なものを生ずる。この孔径の大きいものの形状は、電子顕微鏡写真によると、いわゆるクレータ状をなす。

【0026】次いで真空度が、5×10⁻⁶ torrの真空炉内の高真空雰囲気下において、純チタンの表面に前工程において形成された以上の余分の酸化被膜が形成されるのを防止しながら、800~900℃の加熱温度により、約1時間程度、加熱をすることにより、前工程にて純チタンの表面に形成された酸化被膜は還元され、金属状態になる。

【0027】一方、このように真空雰囲気において酸化被膜を加熱して還元していくと、酸化被膜から遊離した酸素は母材としての純チタンに吸収されることにより、硬化層が形成される。この硬化層の深さは、酸素の供給源である酸化被膜の厚みおよび加熱温度に依存するが、仮に純チタンを陽極酸化して約4 μmの酸化被膜が形成されたものである場合には、5×10⁻⁶ torrの真空雰囲気下において900℃の加熱温度で1時間、加熱すると、約60 μm程度の深さの硬化層が形成される。

7

【0028】この硬化層の硬さ（Hv）を表面からの距離（ μm ）との関係において測定すると、図1に示すような特性を有する測定結果が得られた。これによると、硬化層の表面からの距離が約60 μm までは表面に近く、浅い硬化層である場合には比例的に硬さ（Hv）が増加して行く。そして約60 μm を過ぎて硬化層が深くなると、硬さは約200（Hv）付近で略平衡状態になる。

【0029】そして住友スリーエム株式会社製のエポキシ系構造用接着剤（商品名SW2214）を上記のように還元処理した純チタンの表面に、その塗布厚が50～130 μm にて、しかも塗布長さが6mmにて塗布し、130℃の加熱で約60分かけて硬化した後、インストロン材料試験機により、接着層の引張り剪断接着強さを測定すると、真空中で800℃の加熱温度で加熱し、酸化被膜を還元処理して硬化した場合には約409.9 kg/cm^2 であり、また真空中で900℃の加熱温度で加熱して硬化した場合には504.5 kg/cm^2 の引張り剪断強さであるという測定値が得られた。

【0030】この比較例として何等の表面処理を施さない未処理の純チタンと、また#150のサンドペーパーを用いて表面を研磨した純チタンと、バレル研磨した純チタンとにそれぞれ住友スリーエム株式会社製の同一の構造用接着剤を同一条件に塗布してその引張り剪断接着強さを測定した場合には、それぞれ381.4 kg/cm^2 、414.2 kg/cm^2 、406.3 kg/cm^2 を得た。

【0031】そして前述のように、火花放電発生電圧以上の電圧にて陽極酸化して酸化被膜を形成し、その後真空雰囲気下で加熱して還元処理した酸化被膜を有する純チタンにおける還元時の加熱温度と接着層の引張り剪断強さとの関係を測定することにより図2を得た。この結果、還元時の酸化被膜に対する加熱温度が600℃から900℃にわたり前記構造用接着剤にて形成される接着層は、約300～500（ kg/cm^2 ）もの引張り剪断接着強さがあり、従来の未処理やサンドペーパーにより、またはバレル研磨した純チタンに較べて接着剤による増加が著しいことがわかった。

【0032】これは1つには純チタンの表面の酸化被膜に塗布した構造用接着剤にて形成される塗布層が、酸化被膜に形成される多数の微細孔内に侵入して従来の機械的表面処理または化学的表面処理によって形成した凹凸の場合以上に機械的に強固に接着することにより、投錨効果により機械的強度が増加するものであるからである。

【0033】しかも第2には接着層の純チタンの接着表面は、前述のように還元処理によって硬化層を形成するので、接着層を介しての被着材の内部或いは接着部の周辺よりも変形抵抗が増加する。すなわち、荷重負荷時の接着表面の歪みは減少し、これにより接着層による接着強度が増加するからであると考えられる。このように2つの

8

上記理由からの相乗作用により、構造用接着剤の接着層の接着強度（引張り剪断接着強さ）は従来に較べ3割り程度増加した。

【0034】（実施例2）さらに本発明の第2実施例を図3を参照し、処理すべき供試材としてチタン合金としてTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を使用した場合につき述べる。まず、少量の不純物〔C:0.009, Fe:0.15, N:0.006, O:0.113, H:0.014, V:14.9, Cr:2.94, Sn:2.84, Al:2.97（mass %）〕を含み、その形状寸法が幅20mm×長さ48mm×厚み1mmのTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を、前記実施例1と同様の組成および温度の酸性電解水溶液中で、電気条件として整流直流波形を使用して昇圧条件として前記実施例と同様の電流密度にて実効電圧147Vまで昇圧することにより火花放電発生電圧以上の電圧にて処理時間として約4分、陽極酸化すると、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の表面には、孔が多数生成された酸化被膜が形成される。

【0035】この酸化被膜にはまず火花放電発生電圧よりも若干高い電圧で、先ず表面に多数の孔が形成され、引き続いて電圧を高めると、酸化被膜に形成された前記孔は前記実施例の純チタンに形成される場合と同様に、多数の微細孔に変化する。これはTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金表面に形成される酸化被膜における表面近傍のパナジウムの温度が火花放電により溶出し、減少することにより、孔から微細孔に変化するものと考えられる。

【0036】次いで前記実施例1と同様の 5×10^{-6} torrの真空度の真空雰囲気下で、900℃の加熱温度により、1時間加熱して酸化被膜を還元し、硬化層を形成した。そしてこの硬化層の硬さ（Hv）を表面からの距離（ μm ）との関係は、硬化層の表面からの距離が約200 μm までは、表面に近くなるに従って比例的に硬さ（Hv）が増加する。そして約200 μm を過ぎて表面からの距離が深くなると、硬さは約260（Hv）付近で略平行状態になることがわかった。

【0037】さらに前記第1実施例と同様に住友スリーエム株式会社製のエポキシ系構造用接着剤を還元した酸化被膜の表面に塗布し、インストロン材料試験機により、接着層の引張り剪断接着強さを測定すると、460.4 kg/cm^2 であった。また700℃の加熱温度により還元する場合の引張り剪断接着強さは405.6 kg/cm^2 であり、800℃の加熱温度により還元する場合の引張り剪断接着強さは471.9 kg/cm^2 であった。

【0038】また何等の表面処理を施さない未処理のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金と、#150のサンドペーパーを用いたり、バレル研磨により表面を研磨したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金とに同様の構造用接着剤を同一条件により塗布してその引張り剪断接着強さを測定すると、それぞれ368.9 kg/cm^2 、410.7 kg/cm^2 、392.0 kg/cm^2 を得た。

【0039】そして火花放電発生電圧以上の電圧にて陽極酸化して酸化被膜を形成し、その後真空雰囲気下で

50

9

還元処理するTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金における還元時の加熱温度を接着層の引張り剪断強さとの関係を測定することにより図3を得た。この結果、還元時の酸化被膜に対する加熱温度が600℃から900℃にわたり前記構造用接着剤にて形成される接着層は、約300～500 (kg/cm²) もの引張り剪断接着強さがあり、従来の未処理やサンドペーパーにより、またはバレル研磨したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金に較べて接着剤の接着強度の増加がはかれる。

【0040】これは前記第1実施例の場合と同様に、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の表面に火花放電発生電圧以上の電圧により形成される酸化被膜の表面の溝や微細孔に対する接着剤の投錨効果による機械的強度の増加と、酸化被膜を真空雰囲気下において加熱して還元処理することにより形成される硬化層による接着強度の増加とによる相乗効果の結果、構造用接着剤の接着層の接着強度（引張り剪断強さ）は、従来の未処理の場合と較べ約100 kg/cm²程度の強度増加になる。またサンドペーパーを用いたり、バレル研磨等の従来の機械的研磨と較べても接着剤による接着層の接着強度は著しく高くなることがわかった。

【0041】

【発明の効果】以上のように本発明は、チタンおよびチタン合金を酸性電解溶液中で火花放電発生電圧以上の電

10

圧により陽極酸化して形成される酸化被膜の表面に、多数の微細孔または多数の溝が形成され、その後、真空雰囲気下において還元処理して酸化被膜に硬化層を形成したので、前記微細孔または溝による構造用接着剤の接着層に対する投錨機能により、接着強度の著しい増加がはかれる。

【0042】従ってチタンまたはチタン合金と同材或いは異材の被着物との固着を、従来工法の溶接による融着や、またはリベット、ボルト・ナット等の固定部品を用いた機械的な接合手段よりも部品点数が少なく、且つボルト孔等を設置する等の加工を要せずに工程の簡素化がはかれ、簡単な取扱により構造的に強固に固着できる。

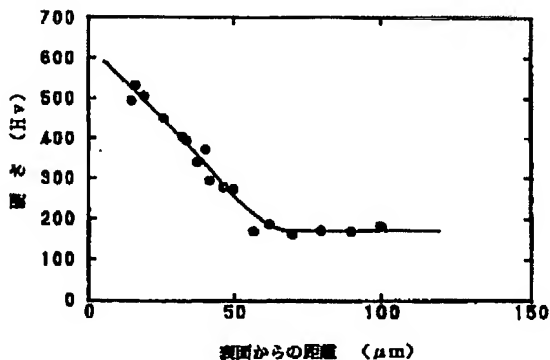
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例を示し、純チタンを陽極酸化した酸化被膜を還元処理して形成される硬化層の硬さと表面からの距離との関係の測定結果を示す特性図である。

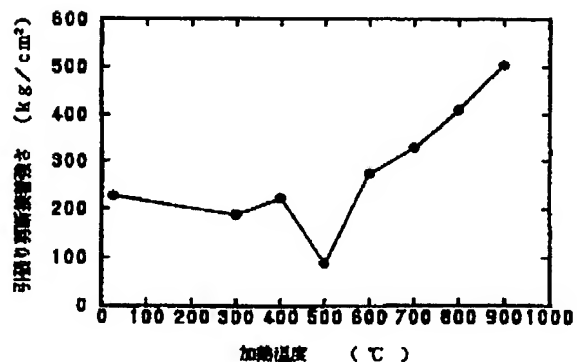
【図2】同じく陽極酸化後の還元時の加熱温度と接着層の引張り剪断接着強さとの関係の測定結果を示す特性図である。

【図3】本発明の第2実施例を示し、チタン合金を陽極酸化後の還元時の加熱温度と接着層の引張り剪断接着強さとの関係の測定結果を示す特性図である。

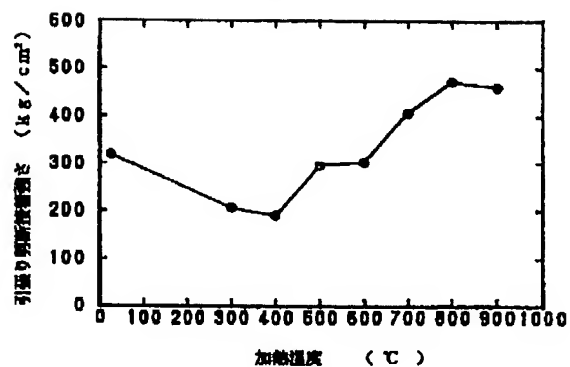
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(71)出願人 591020515
 稲葉 輝彦
 兵庫県三木市緑が丘町中2丁目8番地の10
 (72)発明者 廣田 健二
 兵庫県三木市別所町高木638番地 三木ネ
 ツレン株式会社内

(72)発明者 奥野 泰生
 20 兵庫県姫路市土山6丁目9番34号
 (72)発明者 西岡 敏明
 兵庫県神戸市北区鈴蘭台北町4丁目5番1
 号
 (72)発明者 稲葉 輝彦
 兵庫県三木市緑が丘町中2丁目8番地の10